

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-302026

(43)公開日 平成5年(1993)11月16日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 序内整理番号   | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 L 71/02            | L Q E | 9167-4 J |     |        |
| C 0 8 K 5/56             |       | 7242-4 J |     |        |
| 5/57                     |       | 7242-4 J |     |        |
| // C 0 9 K 3/10          | Z     |          |     |        |
| (C 0 8 L 71/02           |       |          |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁) 最終頁に続く

|          |                       |         |   |
|----------|-----------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平4-110121           | (71)出願人 | 000002174<br>積水化学工業株式会社<br>大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 |
| (22)出願日  | 平成 4 年(1992) 4 月 28 日 | (72)発明者 | 戸田 智基<br>大阪府茨木市見付山 2 - 1 - 6                        |
|          |                       | (72)発明者 | 村山 之彦<br>大阪府大阪市淀川区西宮原 3 - 3 - 2 -<br>509            |

(54)【発明の名称】 室温硬化性組成物

(57)【要約】

【目的】主鎖が本質的にポリエーテルであり、末端に架橋可能な加水分解性シリル基を有する重合体をベース樹脂として、被着体にプライマー処理を施さなくても、優れた接着伸び性能を発現し、シーリング材として使用可能な室温硬化性組成物を提供する。

【構成】主鎖が本質的にポリエーテルであり、末端に架橋可能な加水分解性のシリル基を有する重合体 (a) 100重量部と、ロジンエステル樹脂、変性ロジンエステル樹脂及びテルペンフェノール樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の樹脂 (b) 3~60重量部、及び硬化用触媒 (c) 0.02~10重量部からなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】主鎖が本質的にポリエーテルであり、末端に架橋可能な加水分解性のシリル基を有する重合体

(a) 100重量部に対して、ロジンエステル樹脂、変成ロジンエステル樹脂及びテルペンフェノール樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の樹脂(b) 3～60重量部、及び硬化用触媒(c) 0.02～10重量部を含有することを特徴とする室温硬化性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、大気中の湿気と反応してゴム状に硬化する室温硬化性組成物に関し、特にシーリング材として有用な室温硬化性組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】大気中の湿気と反応してゴム状に硬化する重合体としては、例えば、特開昭50-156599号公報には、末端にエーテル型アリルオレフィン基を有するオキシアルキレン重合体を、VIII族遷移金属の存在下で、一般式(I)で表される

## 【0003】

## 【化1】



【0004】(式中、R<sup>1</sup> は、一価の炭化水素基及びハロゲン化された一価の炭化水素基から選ばれた基、a は、0、1又は2の整数、Xは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基及びケトキシメート基から選ばれた原子又は基を示す)ヒドロシリコン化合物と反応させることによって得られる、末端に加水分解性のシリル基を有するポリエーテルが開示されている。このようなポリエーテル樹脂は、一般に変成シリコン樹脂と呼ばれ、1液型のシーリング材のベース樹脂として有用である。

【0005】そして、このような重合体を大気中で湿気により硬化させるには、硬化が遅いために金属塩等の硬化触媒が必要であり、例えば、触媒として、ジブチル錫ジラウレートやジブチル錫ジアセテートのようなジアルキル錫の脂肪酸塩化合物、テトラ-n-ブチルチタネート等のチタネート系化合物、アミン化合物等が用いられる。

【0006】一般に、シーリング材は、目地等の隙間の充填に用いられるが、このような用途では、シーリング材が寒暖による温度変化や各種原因による隙間の伸び縮みに追従して伸縮し、剥離や破壊の起こらないものが要求される。従って、シーリング材には、実用レベルの接着性以外に、被着体の伸縮に伴って伸縮する接着伸び性能が要求される。

【0007】しかしながら、上記末端に加水分解性のシ

リル基を有するポリエーテルをベース樹脂とする1液型シーリング材の場合は、一般に被着体に対する接着伸び性能が十分ではなく、シーリング材の塗布に先立って、被着体にプライマー処理を必要とするので、作業が煩雑になるという問題がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記欠点に鑑みてなされたものであり、その目的は、主鎖が本質的にポリエーテルであり、末端に架橋可能な加水分解性シリル基を有する重合体をベース樹脂として、被着体にプライマー処理を施さなくても、優れた接着伸び性能を発現し、シーリング材として使用可能な室温硬化性組成物を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の室温硬化性組成物は、主鎖が本質的にポリエーテルであり、末端に架橋可能な加水分解性のシリル基を有する重合体(a) 100重量部に対して、ロジンエステル樹脂、変成ロジンエステル樹脂及びテルペンフェノール樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の樹脂(b) 3～60重量部、及び硬化用触媒(c) 0.02～10重量部を含有することを特徴とする。

【0010】以下に本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる重合体(a)としては、主鎖が本質的にポリエーテルであり、末端に架橋可能な加水分解性シリル基を有するものであって、例えば、末端にエーテル型アリルオレフィン基を有するオキシアルキレン重合体を、VI族遷移金属の存在下で、一般式(I)で表されるヒドロシリコン化合物と反応させることによって得られるものが挙げられる。

## 【0011】

## 【化2】



【0012】式中、R<sup>1</sup> は、一価の炭化水素基及びハロゲン化された一価の炭化水素基から選ばれた基、aは、0、1又は2の整数、Xは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基及びケトキシメート基から選ばれた原子又は基を、それぞれ、示す。

【0013】上記重合体(a)としては、主鎖がポリオキシプロピレンであるものが、硬化物の物性の点から特に好ましく、さらに、加水分解性シリル基がアルコキシシリル基であるものが好ましい。また、重合体(a)の分子量は、小さくなると硬化物の伸びが不十分なものとなり、大きくなると粘度が高くなり過ぎて、配合物としたときの作業性が低下するので、4,000～30,000の範囲が好ましい。

【0014】本発明に用いられる樹脂(b)としては、ロジンエステル樹脂、変成ロジンエステル樹脂及びテル

ペンフェノール樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種以上が使用される。

【0015】上記ロジンエステル樹脂は、例えば、ロジンをアルコールでエステル化したものである。ここでロジンとしては、例えば、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、レボピマル酸、パラストリン酸、ピマル酸、イソピマル酸、サンドラコピマル酸等で示される1塩基性カルボン酸（樹脂酸と呼ばれる）を主成分とする、ガムロジン、ウッドロジン及びトール油ロジン等が挙げられる。

【0016】上記変成ロジンエステル樹脂は、上記ロジンを変成した変成ロジンをアルコールでエステル化したものである。ここで変成ロジンとしては、上記ロジンを水素添加、脱水素、ディールス・アルダー反応による二量化、不均化反応等で変成したものであり、その主成分としては、例えば、ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ジアビエチン酸等が挙げられる。

【0017】また、アルコールとしては、例えば、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、メタノール等が挙げられる。

【0018】上記テルペンフェノール樹脂は、 $\beta$ -ピネンとフェノール樹脂とを共重合させたものである。

【0019】本発明において、樹脂（b）の配合量が少なくなると、接着伸びを向上させる効果がなく、多くなると硬化物が硬くなり過ぎて接着伸びが低下するので、重合体（a）100重量部に対して、樹脂（b）が3〜60重量部配合される。

【0020】本発明に用いられる硬化用触媒（c）は、重合体（a）の末端加水分解性シリル基を湿気により加水分解縮合反応させて硬化反応を促進させる触媒であり、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサライド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫フタレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ジマレート、オクチル酸錫、ジブチル錫オクトエート、ジオクチル錫オキサライド等の錫化合物；テトラ- $n$ -ブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等のチタネート系化合物；ジブチルアミン-2-エチルヘキソエート等のアミン塩；アミン化合物等が挙げられる。

【0021】本発明において、硬化用触媒（c）の配合量が少なくなると硬化速度が低下し、多くなると貯蔵安定性が悪くなるので、重合体（a）100重量部に対して、硬化用触媒（c）が0.02〜10重量部配合される。

【0022】本発明の組成物には、変性を目的として各種充填剤の使用が可能であり、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、含水ケイ酸、無水ケイ酸、ケイ酸カルシウム、シリカ、二酸化チタン、クレー、タルク、カーボンブラックなどの一種もしくは二種以上の混合物が添加されてもよい。

【0023】また、室温硬化性組成物の硬化物の伸び性

能を高めたり、低モジュラス化するために、可塑剤が添加されてもよい。このような可塑剤としては、例えば、燐酸トリブチル、燐酸トリクレジル等の燐酸エステル、フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル、グリセリンモノオレイン酸エステル等の脂肪酸一塩基酸エステル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル等の脂肪酸二塩基酸エステル等が使用可能であり、これらの一種もしくは二種以上が使用可能である。

【0024】本発明の組成物には、必要に応じて、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、シランカップリング剤等が添加されてもよい。

【0025】

【実施例】以下に本発明の実施例を比較例と対比することにより、その優れている所以を明らかにする。

【0026】（実施例1〜5及び比較例1〜4）

1）室温硬化性組成物の調製

主鎖が本質的にポリエーテルであり、末端に架橋可能な加水分解性シリル基を有する重合体（a）として、鍾淵化学社製「サイリル5A03」（分子量：8500）を使用して、表1に示す所定量の各成分を添加して室温硬化性樹脂組成物を調製した。

【0027】各成分の混合方法は、重合体（a）、ジオクチルフタレート（可塑剤）に予め加熱溶解させた樹脂（b）、120℃で2時間予備乾燥した炭酸カルシウム及び酸化チタンを3本ロールにて混練した後、さらに残りの各成分を加えて3本ロールで均一に混練して、室温硬化性組成物を得た。

【0028】尚、樹脂（b）として、次のものを表1に示す通り使用した。

ロジンエステル樹脂：荒川化学社製「エステルガム105」、成分はロジングリセリンエステル

変性ロジンエステル樹脂：荒川化学社製「KE31

1」、成分は水添ロジンエステル

テルペンフェノール樹脂（1）：ヤスハラケミカル社製「YSポリスターT130」

テルペンフェノール樹脂（2）：ヤスハラケミカル社製「YSポリスターT30」

脂肪酸・芳香族共重合体：三井石油化学社製「FTR6100」

【0029】2）室温硬化性組成物の接着伸び測定

被着体として陽極酸化アルミニウム及び塩ビ銅板を用い、JIS A5758に準拠してH型試験体を作製し、23℃、60%RHで21日間養生した後、23℃、60%RHの雰囲気下、50mm/minの条件で引張試験を行い、硬化した室温硬化性組成物が破壊又は剥離するまでの伸び（＝接着伸び）を測定し、その結果を表1に示した。尚、比較例2は養生後も硬化せず、接着伸びを測定できなかった。

【0030】

【表1】

|             |             | 実 施 例         |     |     |     |     | 比 較 例 |     |     |     |
|-------------|-------------|---------------|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|
|             |             | 1             | 2   | 3   | 4   | 5   | 1     | 2   | 3   | 4   |
| 室温硬化性組成物の配合 | 重合体 (a)     | 100           | 100 | 100 | 100 | 100 | 100   | 100 | 100 | 100 |
|             | 炭酸カルシウム     | 100           | 100 | 100 | 100 | 100 | 100   | 100 | 100 | 100 |
|             | 酸化チタン       | 20            | 20  | 20  | 20  | 20  | 20    | 20  | 20  | 20  |
|             | ジアルケレート     | 30            | 30  | 30  | 30  | 30  | 30    | 30  | 30  | 30  |
|             | ビニルトリメチシラン  | 1             | 1   | 1   | 1   | 1   | 1     | 1   | 1   | 1   |
|             | 樹脂 b        | ロジエステル樹脂      | 20  | —   | —   | —   | —     | 20  | 80  | —   |
|             |             | 変成ロジエステル樹脂    | —   | 20  | —   | —   | —     | —   | —   | —   |
|             |             | テルペンフェノール (1) | —   | —   | 10  | —   | 15    | —   | —   | —   |
|             |             | テルペンフェノール (2) | —   | —   | —   | 20  | 20    | —   | —   | —   |
|             | 脂肪族芳香族共重合体  | —             | —   | —   | —   | —   | —     | —   | —   | 20  |
|             | ジアルケレート (c) | 3             | 3   | 3   | 3   | 3   | 3     | —   | 3   | 3   |
| 接着伸び (%)    | 陽極酸化ヒメニウム   | 450           | 580 | 300 | 480 | 430 | 130   | —   | 100 | 140 |
|             | 塩ビ鋼板        | 280           | 370 | 210 | 290 | 280 | 90    | —   | 70  | 80  |

註] ビニルトリメチシラン : シランカップリング剤、配合は重量部

【0031】

\*れた接着伸び性能を発現するので、シーリング材として非常に有用である。

【発明の効果】本発明の室温硬化性組成物は、以上述べたように、被着体にプライマーを使用することなく、優\*

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C O S L 93:04)

(C O S L 71/02

61:04)

**PAT-NO:** JP405302026A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 05302026 A  
**TITLE:** ROOM TEMPERATURE CURABLE  
COMPOSITION  
**PUBN-DATE:** November 16, 1993

**INVENTOR-INFORMATION:**

| NAME | COUNTRY |
|------|---------|
|------|---------|

|                |  |
|----------------|--|
| TODA, TOMOMOTO |  |
|----------------|--|

|                    |  |
|--------------------|--|
| MURAYAMA, YUKIHIKO |  |
|--------------------|--|

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

| NAME | COUNTRY |
|------|---------|
|------|---------|

|                     |     |
|---------------------|-----|
| SEKISUI CHEM CO LTD | N/A |
|---------------------|-----|

**APPL-NO:** JP04110121

**APPL-DATE:** April 28, 1992

**INT-CL (IPC):** C08L071/02 , C08K005/56 ,  
C08K005/57 , C09K003/10

**ABSTRACT:**

PURPOSE: To provide the title composition which can exhibit excellent flexibility in adhesion even when applied to a substrate without priming and can be used as a sealing material by using a polymer having a main chain essentially consisting of a polyether and terminated with a cross-linkable hydrolyzable silyl group as a base resin.

CONSTITUTION: The title composition is prepared by mixing 100 pts.wt. polymer having a main chain essentially consisting of a polyether and terminated with a cross-inkable hydrolyzable silyl group with 3-60 pts.wt. at least one resin selected from the group consisting of a rosin ester resin, a modified product thereof and a terpene phenol resin and 0.02-10 pts.wt. curing catalyst.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio